

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-334729

(P2002-334729A)

(43) 公開日 平成14年11月22日 (2002. 11. 22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
H 0 1 M 14/00		H 0 1 M 14/00	P 5 F 0 5 1
H 0 1 L 31/04		H 0 1 L 31/04	Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2002-57108 (P2002-57108)

(22) 出願日 平成14年3月4日 (2002. 3. 4)

(31) 優先権主張番号 特願2001-66891 (P2001-66891)

(32) 優先日 平成13年3月9日 (2001. 3. 9)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72) 発明者 池田 征明

東京都北区志茂3-43-19 日本化薬株式会社色材研究所内

(72) 発明者 紫垣 晃一郎

東京都北区志茂3-26-8 日本化薬株式会社機能材研究所内

(72) 発明者 井上 照久

東京都北区志茂3-26-8 日本化薬株式会社機能材研究所内

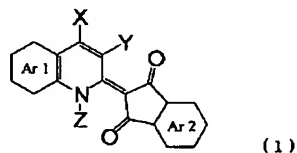
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 色素増感光電変換素子

(57) 【要約】

【課題】 一般式(1)色素を用いた、安価で変換効率の良い光電変換素子及び太陽電池の開発。

【化1】



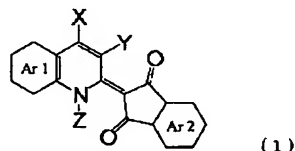
(式中、Ar1 および Ar2 は、それぞれ置換基を有しても良い芳香環または複素環を示す。また X、Y、Z はそれぞれ水素原子または置換基を表す。)

【解決手段】 一般式(1)色素を担持せしめた有機色素増感半導体微粒子薄膜の光電変換素子を用いた太陽電池を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式(1)で表される色素により増感された酸化半導体微粒子を用いることを特徴とする光電変換素子。

【化1】



(式中、Ar1およびAr2は、それぞれ置換基を有しても良い芳香環または複素環を示す。またX、Y、Zはそれぞれ水素原子または置換基を表す。)

【請求項2】Ar1およびAr2がそれぞれ置換基を有しても良い芳香環である請求項1記載の光電変換素子。

【請求項3】Ar1およびAr2がそれぞれ置換基を有しても良いベンゼン環ないしナフタレン環であることを特徴とする請求項1ないし2記載の光電変換素子。

【請求項4】分子内にカルボキシル基、水酸基、スルホ基、リン酸基、アミド基、メルカプト基のうち少なくとも1つ以上有することを特徴とする請求項1ないし3記載の光電変換素子。

【請求項5】少なくとも請求項1ないし4記載の色素1つ以上と他の金属錯体および他の構造を有する有機色素によりなる群から選ばれた化合物のうち、あわせて2つ以上の化合物により増感された酸化半導体を用いることを特徴とする光電変換素子。

【請求項6】酸化半導体微粒子が二酸化チタンを必須成分として含有する請求項1ないし5記載の光電変換素子。

【請求項7】酸化半導体微粒子に包摂化合物の存在下、色素を担持させた請求項1ないし6記載の光電変換素子。

【請求項8】酸化半導体微粒子からなる薄膜に色素を担持させて得られる請求項1ないし7のいずれか1項に記載の光電変換素子。

【請求項9】請求項1ないし8記載のいずれか一項に記載の光電変換素子を用いる事を特徴とする太陽電池。

【請求項10】一般式(1)で表される色素により増感された酸化半導体微粒子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【本発明の属する技術分野】本発明は、有機色素で増感された半導体微粒子を用いた光電変換素子および太陽電池に関し、詳しくは一般式(1)で表される色素によって増感された酸化半導体微粒子を用いることを特徴とする光電変換素子及びそれを利用した太陽電池に関する。

【0002】

【従来の技術】石油、石炭等の化石燃料に代わるエネル

ギー資源として太陽光を利用する太陽電池が注目されている。現在、結晶またはアモルファスのシリコンを用いたシリコン太陽電池、あるいはガリウム、ヒ素等を用いた化合物半導体太陽電池等について盛んに高効率化など、開発検討がなされている。しかしそれらは製造に要するエネルギー及びコストが高いため、汎用的に使用するのが困難であるという問題点がある。また色素で増感した半導体微粒子を用いた光電変換素子、あるいはこれを用いた太陽電池も知られ、これを作成する材料、製造技術が開示されている。(B. O'Regan and M. Graetzel Nature, 353, 737 (1991), M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. R. Odicio, R. Humphry-Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Graetzel, J. Am. Chem. Soc., 115, 6382 (1993) e. t. c.) この光電変換素子は酸化チタン等の比較的安価な酸化半導体を用いて製造され、従来のシリコン等を用いた太陽電池に比べコストの安い光電変換素子が得られる可能性があり注目を集めている。しかし変換効率の高い素子を得るために増感色素としてルテニウム系の錯体を使用されており、色素自体のコストが高く、またその供給にも問題が残っている。また増感色素として有機色素を用いる試みも既に行われているが、変換効率が低いなどまだ実用化には至らない現状にある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】有機色素増感半導体を用いた光電変換素子において、安価な有機色素を用い、変換効率の高い実用性の高い光電変換素子の開発が求められている。

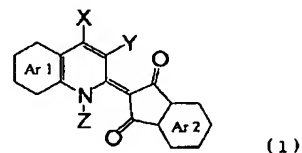
【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記の課題を解決するために鋭意努力した結果、上記一般式(1)で表される色素を用いて半導体微粒子を増感し、光電変換素子を作成する事により変換効率の高い光電変換素子が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。すなわち本発明は

【0005】(1)一般式(1)で表される色素により増感された酸化半導体微粒子を用いることを特徴とする光電変換素子、

【0006】

【化2】



【0007】(式中、Ar1およびAr2は、それぞれ置換基を有しても良い芳香環または複素環を示す。またX、Y、Zはそれぞれ水素原子または置換基を表す。)

(2) Ar1およびAr2がそれぞれ置換基を有しても良い芳香環である(1)記載の光電変換素子、(3) Ar1お

よびAr 2がそれぞれ置換基を有してもよいベンゼン環ないしナフタレン環であることを特徴とする(1)ないし

(2)記載の光電変換素子、(4)分子内にカルボキシル基、水酸基、スルホ基、リン酸基、アミド基、メルカプト基のうち少なくとも1つ以上有することを特徴とする(1)ないし(3)記載の光電変換素子、(5)少なくとも(1)ないし(4)記載の色素1つ以上と他の金属錯体および他の構造を有する有機色素によりなる群から選ばれた化合物のうち、あわせて2つ以上の化合物により増感された酸化物半導体を用いることを特徴とする光電変換素子、(6)酸化物半導体微粒子が二酸化チタンを必須成分として含有する(1)ないし(5)記載の光電変換素子、(7)酸化物半導体微粒子に包摂化合物の存在下、色素を担持させた(1)ないし(6)記載の光電変換素子、(8)酸化物半導体微粒子からなる薄膜に色素を担持させて得られる(1)ないし(7)のいずれか1項に記載の光電変換素子、(9)(1)ないし

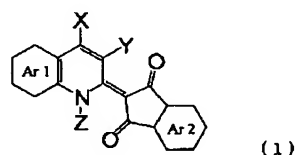
(8)記載のいずれか一項に記載の光電変換素子を用いる事を特徴とする太陽電池、(10)一般式(1)で表される色素により増感された酸化物半導体微粒子、に関する。

【0008】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。本発明の光電変換素子は一般式(1)で表される色素によって増感された酸化物半導体を用いる。

【0009】

【化3】



【0010】一般式(1)における置換基XおよびYとしてはそれぞれ、特に制限はないが置換基を有しても良い脂肪族炭化水素基、置換基を有しても良いアミノ基、置換基を有しても良い芳香族炭化水素残基、置換基を有しても良い複素環残基、置換もしくは非置換メルカプト基、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、カルボアミド基、アシル基等の置換カルボニル基、スルホ基、スルファモイル基、トシル基、シアノ基、イソシアノ基、チオシアナト基、イソチオシアナト基、ニトロ基、ニトロシル基、水酸基、フェノキシ基、リン酸基、リン酸エステル基等が挙げられ、置換基を有しても良い脂肪族炭化水素基、置換基を有しても良いアミノ基、置換基を有しても良い芳香族炭化水素残基、置換基を有しても良い複素環残基、カルボキシル基、水酸基、スルホ基、リン酸基、メルカプト基等が好ましく、カルボキシル基、水酸基、スルホ基、リン酸基がさらに好ましい。また、置換基Zとして

は、水素原子、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい芳香族炭化水素残基または置換基を有してもよい複素環残基を表し、水素原子、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素基が好ましい。

【0011】脂肪族炭化水素基としては置換基を有してもよい飽和及び不飽和の直鎖、分岐及び環状の脂肪族炭化水素基が挙げられ、炭素数は1から36が好ましく、さらに好ましくは置換基を有してもよい飽和の直鎖アルキル基で、炭素数は1から20であるものが挙げられる。環状のものとして例えば炭素数3乃至8のシクロアルキルなどが挙げられる。代表的な例としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、ter-ブチル基、オクチル基、オクタデシル基、イソプロピル基、シクロヘキシル基、ビニル基、プロベニル基、ペンチニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、ヘキサジエニル基、イソプロベニル基、イソヘキセニル基、シクロヘキセニル基、シクロペンタジエニル基、エチニル基、プロピニル基、ペンチニル基、ヘキシニル基、イソヘキシニル基、シクロヘキシニル基等が挙げられる。

【0012】芳香族炭化水素残基とは芳香族炭化水素から水素原子を1つ除いた基を意味し、例えばベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレン、インデン、アズレン、フルオレン、ペリレン等の芳香族炭化水素から水素原子1つを除いた基が挙げられ、これらは前記したようにいずれも置換基を有してもよい。通常炭素数6ないし16の芳香環（芳香環及び芳香環を含む縮合環等）を有する芳香族炭化水素残基である。複素環残基とは複素環化合物から水素原子を1つ除いた基を意味する。複素環残基としては例えば、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピラゾール、ピラゾリジン、チアゾリジン、オキサゾリジン、ピラン、クロメン、ピロール、ベンゾイミダゾール、イミダゾリン、イミダゾリジン、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、トリアジン、ジアゾール、モルホリン、インデン、インドリン、チオフェン、フラン、チアジン、チアゾール、インドール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、ナフトオキサゾール、インドレニン、ベンゾインドレニン、ピラジン、キノリン、キナゾリン、カルバゾール等が挙げられ、それぞれの複素環残基は増環や水素化されていても良くまた、これらは前記するように置換基を有してもよい。

【0013】置換基を有してもよい脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい芳香族炭化水素残基または置換基を有してもよい複素環残基における置換基としては、特に制限はないが、アルキル基、アリール基、シアノ基、イソシアノ基、チオシアナト基、イソチオシアナト基、ニトロ基、ニトロシル基、アシル基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、リン酸基、リン酸エステル基、置換もしくは非置換メルカプト基、置換もしくは非置換アミノ

基、置換もしくは非置換アミド基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルコシカルボニル基、カルボキシル基、カルボアミド基、アシル基等の置換カルボニル基、スルホ基等が挙げられる。アルキル基としては前述と同様の意味をあらわし、これらのアルキル基は上記の置換基（アルキル基を除く）で更に置換されていてもよい。アリール基としては、芳香族炭化水素残基の項で挙げられる芳香環から水素原子をとった基等が挙げられる。アリール基は更に上記の置換基などで置換されていてもよい。アシル基としては例えば炭素数1乃至10のアルキルカルボニル基、アリールカルボニル基等が挙げられ、好ましくは炭素数1乃至4のアルキルカルボニル基、具体的にはアセチル基、プロピオニル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては塩素、臭素、ヨウ素等の原子が挙げられる。リン酸エステル基としてはリン酸（炭素数1乃至4）アルキルエステル基などが挙げられる。置換もしくは非置換メルカプト基としてはメルカプト基、アルキルメルカプト基などが挙げられる。置換もしくは非置換アミノ基としてはアミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、モノまたはジ芳香族アミノ基などが挙げられ、モノまたはジメチルアミノ基、モノまたはジエチルアミノ基、モノまたはジプロピルアミノ基、モノまたはジフェニルアミノ基、またはベンジルアミノ基等が挙げられる。またジエチルピロリジン環のように核と結合し複素環を形成しても良い。置換もしくは非置換のアミド基としてはアミド基、アルキルアミド基、芳香族アミド基等が挙げられる。アルコキシ基としては、例えば炭素数1乃至10のアルコキシ基などが挙げられる。アルコキシアルキル基としては、例えば（炭素数1乃至10）アルコキシ（炭素数1乃至10）アルキル基などが挙げられる。アルコシカルボニル基としては、例えば炭素数1乃至10のアルコシカルボニル基などが挙げられる。また、カルボキシル基、スルホ基およびリン酸基等の酸性基はリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムなどの金属塩やテトラメチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、ピリジニウム、イミダゾリウムなどの4級アンモニウム塩のような塩を形成していても良い。また、一般式(1)で表される色素は、対イオンを有していてもよい。対イオンとしては、特に限定はされないが、一般的なアニオンで良い。具体例としては、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 OH^- 、 SO_4^{2-} 、 $CH_3SO_4^-$ 、トルエンスルホン酸、 COO^- を有するアニオン等が挙げられ、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $CH_3SO_4^-$ 、トルエンスルホン酸、 COO^- を有するアニオン等が好ましい。また対イオンではなく分子内また

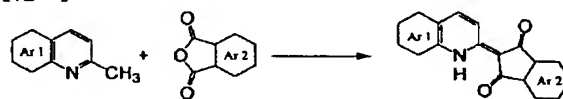
は分子間のカルボキシル基などの酸性基により中和されていても良い。一般式(1)におけるAr1およびAr2はそれぞれ芳香環または複素環を示す。芳香環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナンスレン環、ピレン環、ペリレン環、インデン環、アズレン環、フルオレン環等が挙げられ、複素環としては、ピリジン環、ピラジン環、ビピリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、フェナントリン環、インドリン環、チオフェン環、フラン環、オキサゾール環、チアゾール環、インドール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ピラジン環、キノリン環、キノキサリン環、カルバゾール環等が挙げられる。Ar1およびAr2としては、ベンゼン環、ナフタレン環が好ましい。また、Ar1およびAr2は互いに同一あるいは異なっても良い。

【0014】またAr1およびAr2はそれぞれ置換基を有していても良い。ここで示す置換基は前述の置換基X、Yの項で挙げたものと同様でよい。さらに、Ar1およびAr2の置換基は複数存在してもよく、複数存在するときはそれぞれ独立に同一の置換基でもよく、異なっても良い。いずれにせよ、一般式(1)の構造を有する色素が分子内に少なくとも一つ以上のカルボキシル基、アルコシカルボニル基、カルボンアミド基、アシル基等の置換カルボニル基、ヒドロキシル基、スルホ基、リン酸基を有することが酸化物半導体との吸着結合にとって好ましい。さらに、一般式(1)で表される色素はNi、Zn、Cu等の金属と錯体を形成しても良い。

【0015】一般式(1)で表される色素の代表的なものとして、例えばキノフタロンが挙げられる。このキノフタロンは芳香族酸無水物と、2-メチルキノリンなどをN、N-ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、スルフォラン等の高沸点溶媒中、塩化亜鉛、p-トルエンスルホン酸等の触媒を用い150℃～200℃程度で縮合させることにより得られる。

【0016】

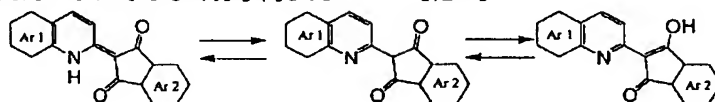
【化4】



【0017】また、キノフタロンは以下に示す共役構造異性体を相互にとる。

【0018】

【化5】



【0019】以下に化合物例を列挙する。Ar1、Ar2が両

方ベンゼン環である化合物の例を以下の一般式(2)とし

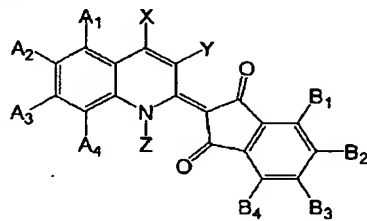
て表1に表す。表中NDMはN,N-ジメチルアミノ基を示し、
NDEはN,N-ジエチルアミノ基、NDPIはN,N-ジフェニルアミ
ノ基をそれぞれ示す。

【0021】

【表1】

【0020】

【化6】



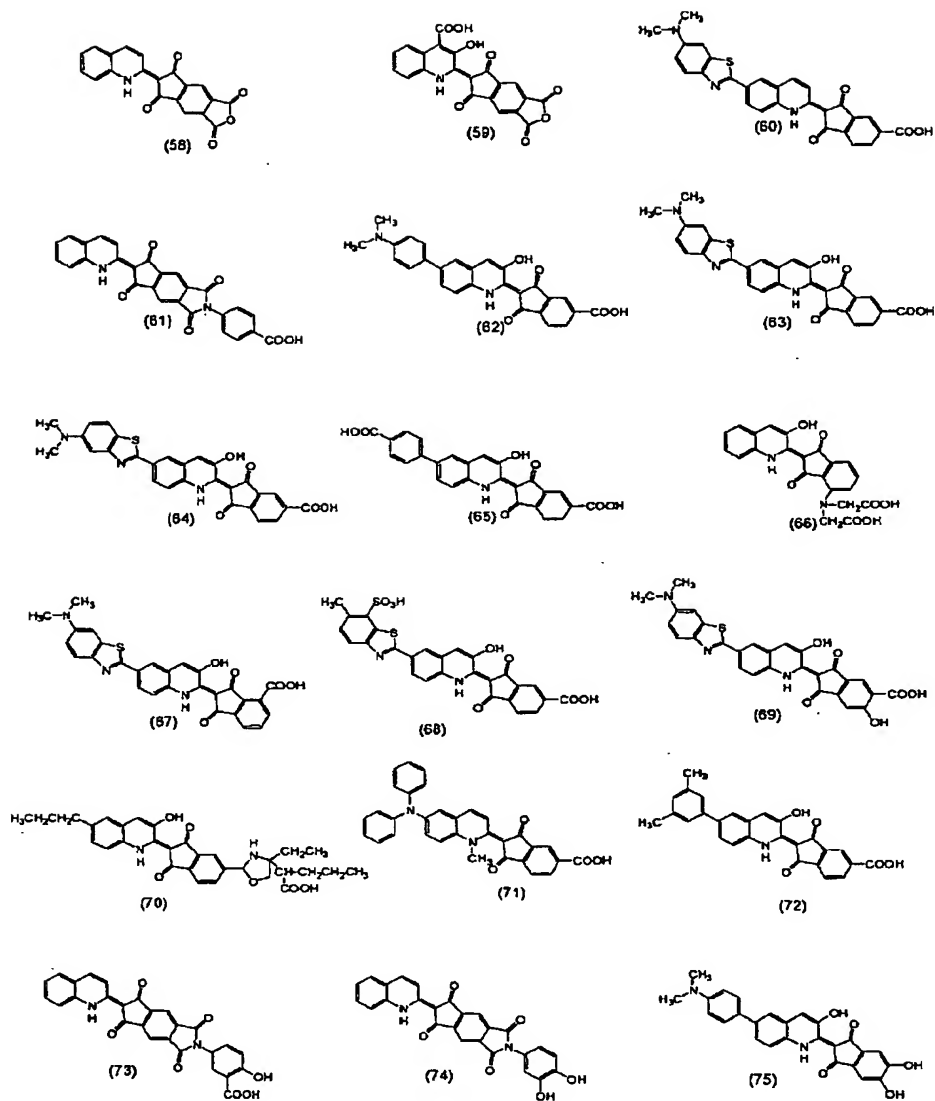
(2)

化合物	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	X	Y	Z
1	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	H
2	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	CH3
3	H	H	H	H	H	COOCH3	H	H	H	H	H
4	H	H	H	H	H	CONH2	H	H	H	H	H
5	H	H	H	H	H	SO2NH2	H	H	H	H	H
6	H	H	H	H	H	COONa	H	H	H	H	H
7	H	H	H	NH2	H	COOH	H	H	H	H	H
8	H	CH3	H	H	H	H	H	H	H	H	H
9	H	H	H	H	H	COOH	H	H	CH3	H	H
10	H	H	H	H	H	COOH	H	H	CF3	H	H
11	H	OCH2CH3	H	H	H	COOH	H	H	H	H	H
12	H	F	H	H	H	COOH	H	H	H	H	H
13	H	H	H	OCH3	H	COOH	H	H	H	H	H
14	H	H	H	H	H	H	H	H	COOH	OH	H

15	H	H	H	H	H	H	H	OH	COOH	H
16	CH3	H	H	H	H	COOH	H	H	OH	H
17	H	CH3	H	H	H	COOH	H	H	OH	H
18	H	Cl	H	H	H	COOH	H	H	OH	H
19	H	CH3	H	H	H	COOH	OH	H	OH	H
20	H	OCH3	H	H	H	COOH	H	H	OH	H
21	H	NDM	H	H	H	COOH	H	H	OH	H
22	H	NDE	H	H	H	COOH	H	H	OH	H
23	H	NDP	H	H	H	COOH	H	H	OH	H
24	H	NDM	H	H	H	COOH	H	H	CH3	OH
25	H	NDM	H	H	H	COOH	OH	H	H	OH
26	H	NDM	H	H	OH	OH	H	H	OH	H
27	H	H	H	H	H	OH	OH	H	H	H
28	H	H	H	H	OH	H	OH	H	H	H
29	H	H	H	H	OH	H	H	OH	H	H
30	COOH	H	H	H	H	H	H	H	OH	H
31	COOH	H	H	H	H	H	H	H	OH	H
32	H	COOH	H	H	H	H	H	H	OH	H
33	H	H	H	H	H	PO4H	H	H	OH	H
34	H	H	H	H	H	SO3H	H	H	OH	H
35	H	Cl	H	Cl	H	COOH	H	H	OH	H
36	H	OCH3	H	H	H	COOH	H	H	OH	H
37	H	H	H	H	H	COOH	COOH	H	OH	H
38	H	H	H	H	H	COOH	H	Br	OH	H
39	H	I	H	H	H	COOH	COOH	H	OH	H
40	H	H	H	H	H	COOH	H	H	OH	H
41	H	CH3	H	CH3	H	COOH	H	H	OH	H
42	H	H	H	H	H	COOH	OH	H	OH	H
43	H	H	H	H	OH	COOH	H	H	OH	H
44	H	H	H	H	COOH	OH	H	H	OH	H
45	H	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H
46	H	i-Propyl	H	H	H	COOH	H	H	OH	H
47	H	i-Propyl	H	H	H	COOH	H	H	OH	H
48	H	n-Butyl	H	H	H	COOH	H	H	OH	H
49	H	Cl	H	H	H	COOH	H	H	Br	OH
50	H	C6H5-COOH	H	H	H	H	H	H	OH	H
51	H	C6H5-COOH	H	H	H	COOH	H	H	OH	H
52	H	COOH	H	H	Cl	Cl	Cl	Cl	H	H
53	H	H	H	H	H	COOH	H	H	COOH	OH
54	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
55	H	H	H	COCH3	H	COOH	H	H	OH	H
56	H	H	H	H	H	COOH	H	H	OH	CH3
57	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	C2H5

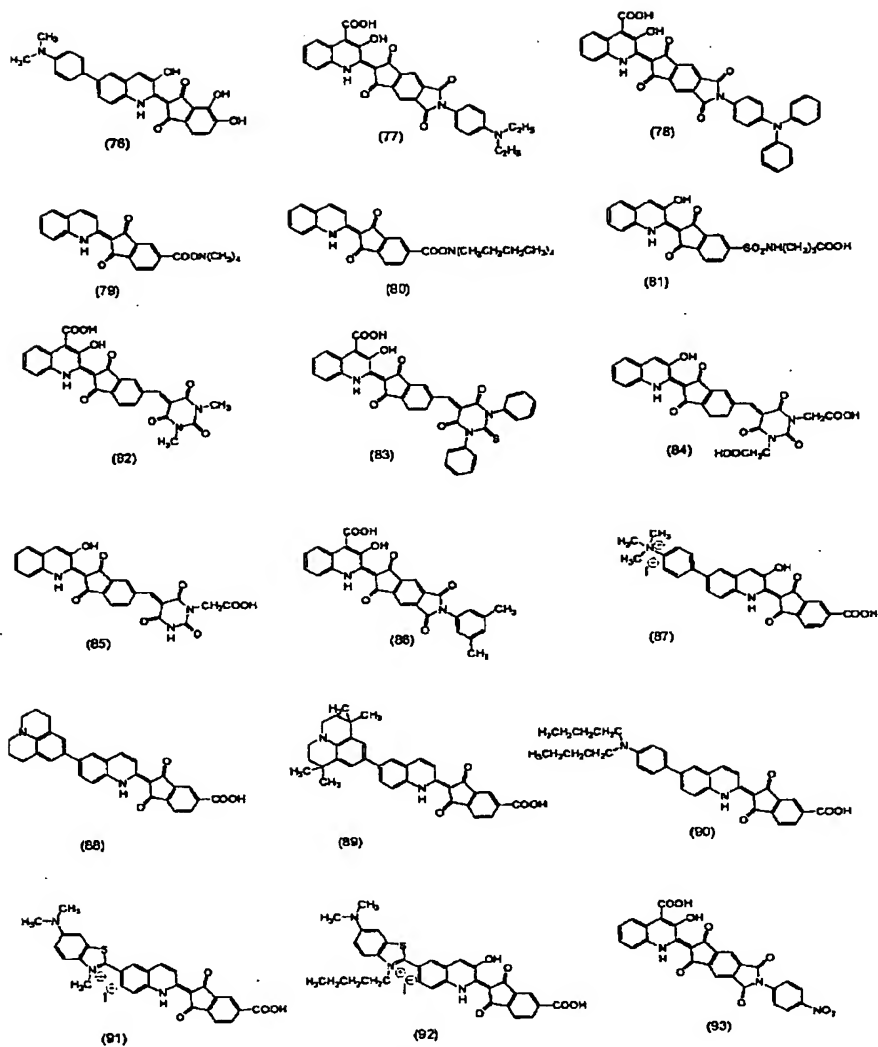
【0022】これらの他の色素の具体例としては、たとえば以下のものが挙げられる。

【0023】
【化7】



【0024】

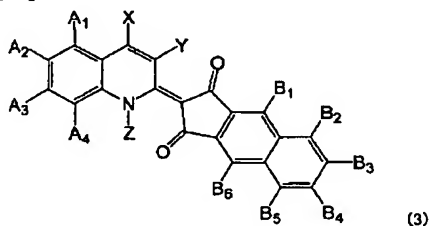
【化8】



【0025】Ar₁がベンゼン環で、Ar₂がナフタレン環である化合物の例は以下の一般式(3)として表2に表す。表中NDMはN、N-ジメチルアミノ基を示し、NDEはN、N-ジエチルアミノ基、NDPはN、N-ジフェニルアミノ基をそれぞれ示す。

【0026】

【化9】



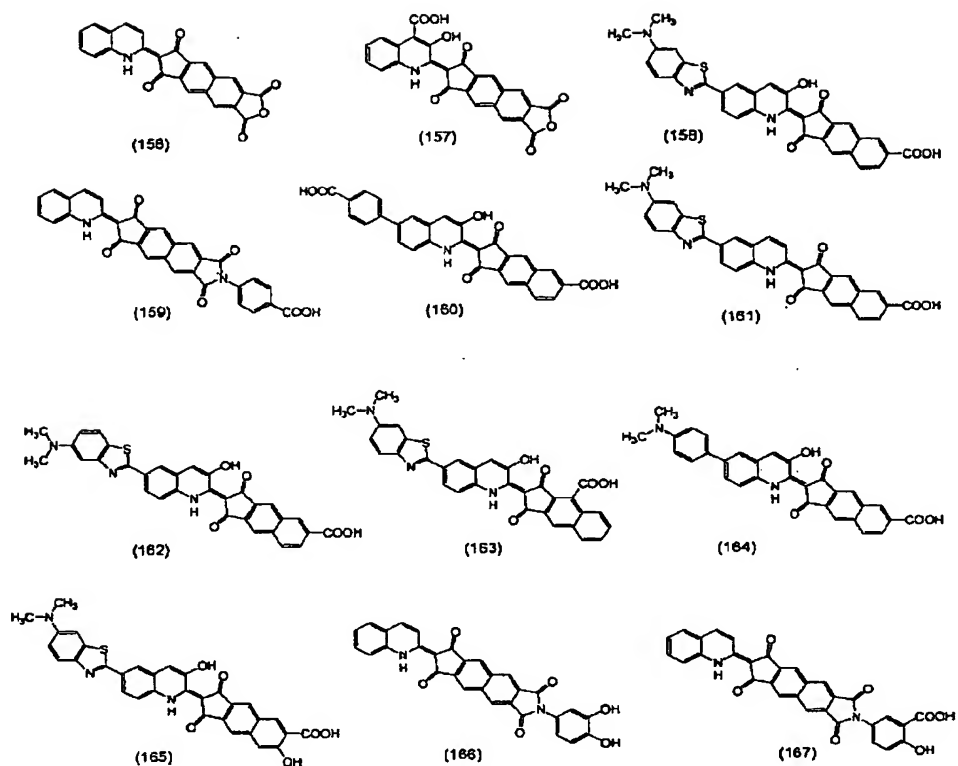
【0027】

【表2】

化合物	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	B5	B6	X	Y	Z
94	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	H	H
95	H	H	H	H	H	H	COONa	H	H	H	H	H	H
96	H	H	H	H	H	H	OH	OH	H	H	H	H	H
97	H	H	H	H	H	H	COOCH ₃	H	H	H	H	H	H
98	H	H	H	H	H	H	CONH ₂	H	H	H	H	H	H
99	H	NH ₂	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	H	H
100	H	CH ₃	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	H	H
101	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	CH ₃	H	H
102	H	OCH ₂ CH ₃	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	H	H
103	H	F	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	H	H
104	H	H	H	OCH ₃	H	H	COOH	H	H	H	H	H	H
105	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	COOH	OH	H
106	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	COOH	OH	H
107	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	H	H	H
108	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	H	H	H	H
109	H	H	H	H	H	OH	COOH	H	H	H	H	OH	H
120	H	H	H	H	OH	COOH	H	H	H	H	H	OH	H
121	H	H	H	H	COOH	OH	H	H	H	H	H	OH	H
122	H	H	H	H	H	COOH	OH	H	H	H	H	OH	H
123	H	H	H	H	H	H	COOH	OH	H	H	H	OH	H
124	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
125	H	H	H	H	H	H	COOH	COOH	H	H	H	OH	H
126	H	H	H	H	H	COOH	COOH	H	H	H	H	OH	H
127	H	H	H	H	COOH	COOH	H	H	H	H	H	OH	H
128	CH ₃	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
129	OCH ₃	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
130	Cl	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
131	H	Cl	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
132	H	H	Cl	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
133	H	H	H	Cl	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
134	Cl	Cl	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
135	H	NDM	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
136	H	NDM	H	H	H	H	COOH	COOH	H	H	H	OH	H
137	H	NDE	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
138	H	NDP	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
139	H	H	H	H	H	H	SO ₃ H	H	H	H	H	OH	H
140	H	H	H	H	H	H	PO ₄ H	H	H	H	H	OH	H
141	H	H	H	H	H	H	CN	COOH	H	H	H	OH	H
142	H	C ₆ H ₅ COOH	H	H	H	H	H	H	H	H	H	OH	H
143	H	C ₆ H ₅ COOH	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
144	H	C ₆ H ₅ COOH	H	H	H	H	NDM	H	H	H	H	OH	H
145	H	H	H	H	H	Br	H	H	H	H	H	OH	H
146	H	H	H	H	H	Cl	H	H	H	H	H	OH	H
147	H	H	H	H	H	H	H	H	Br	H	H	OH	H
148	H	H	H	H	H	H	H	H	Cl	H	H	OH	H
149	H	H	H	H	H	Br	H	H	Br	H	H	OH	H
150	H	H	H	H	H	Cl	H	H	Cl	H	H	OH	H
151	H	NH ₂	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
152	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	OH	H	OH	H
153	H	H	H	H	H	H	COOH	H	OH	H	H	OH	H
154	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	CH ₃
155	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	CH ₂ CH ₃

【0028】これらの他の色素の具体例としては、たとえば以下のものが挙げられる。

【0029】
【化10】



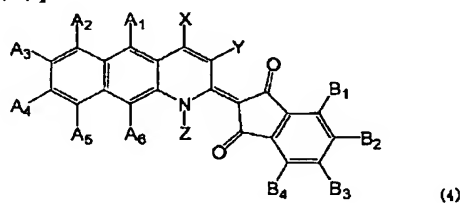
【0030】 Ar1がナフタレン環で、Ar2がベンゼン環である化合物の例は以下の一般式(4)として表3に表す。表中NDMIはN、N-ジメチルアミノ基を示し、NDEはN、N-ジエチルアミノ基、NDPはN、N-ジフェニルアミノ基をそれぞれ示す。

【0032】

【表3】

【0031】

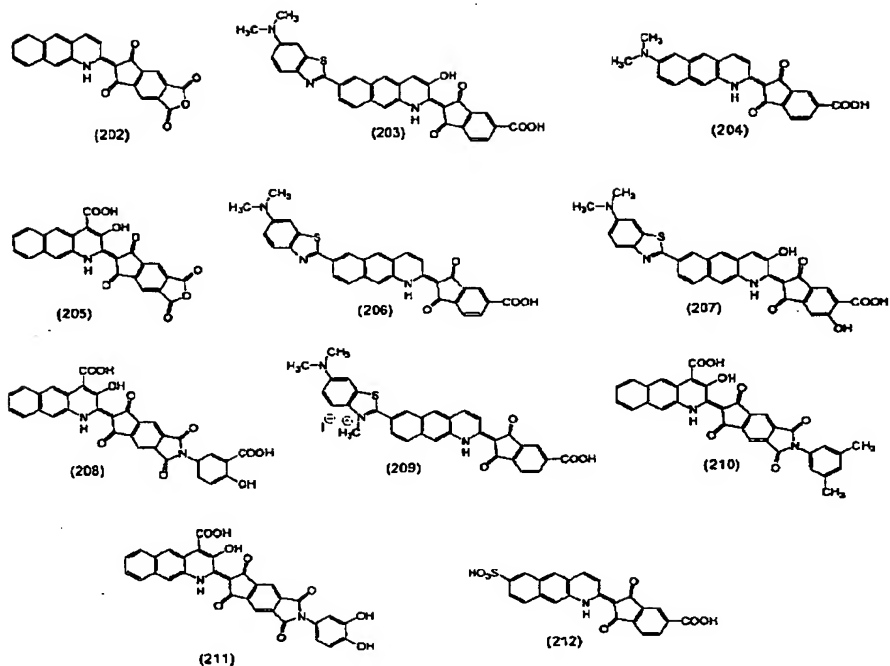
【化11】



化合物 A1	A2	A3	A4	A5	A6	B1	B2	B3	B4	X	Y	Z
168 H	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	H
169 H	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	OH	H
170 H	H	H	H	H	H	H	COOH	OH	H	H	OH	H
171 H	H	H	H	H	H	COOH	COOH	H	H	H	OH	H
172 H	H	H	H	H	H	H	COOH	COOH	H	H	OH	H
173 CH3	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	OH	H
174 CH3	CH3	CH3	H	H	H	H	COOH	H	H	H	OH	H
175 CH3	CH3	CH3	CH3	CH3	CH3	H	COOH	H	H	H	OH	H
176 OCH3	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	OH	H
177 H	H	H	H	H	H	H	COOCH3	H	H	H	OH	H
178 H	H	H	H	H	H	H	CONH2	H	H	H	OH	H
179 H	H	Cl	H	H	H	H	COOH	H	H	H	OH	H
180 H	H	H	Cl	H	H	H	COOH	H	H	H	OH	H
181 Cl	Cl	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	OH	H
182 H	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	OH	H
183 H	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	Br	OH	H
184 H	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	Cl	OH	H
185 H	H	H	H	H	H	H	COOH	H	OH	H	OH	H
186 H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
187 H	H	H	H	H	H	H	SO3H	H	H	H	OH	H
188 H	H	H	H	H	H	H	PO4H	H	H	H	OH	H
189 H	H	H	H	H	H	COOH	CN	H	H	H	OH	H
190 H	H	NDM	H	H	H	H	COOH	H	H	H	OH	H
191 H	H	NDM	H	H	H	COOH	COOH	H	H	H	OH	H
192 H	H	NDE	H	H	H	H	COOH	H	H	H	OH	H
193 H	H	NDP	H	H	H	H	COOH	H	H	H	OH	H
194 H	H	NDM	H	H	H	H	COOH	H	H	H	OH	H
195 H	H	C6H5COOH	H	H	H	H	COOH	H	H	H	OH	H
196 H	H	C6H5COOH	H	H	H	H	NDM	H	H	H	OH	H
197 H	COOH	COOH	COOH	H	H	H	NDM	H	H	H	OH	H
198 H	COOH	COOH	H	H	H	H	NDM	H	H	H	OH	H
199 H	H	COOH	COOH	H	H	H	NDM	H	H	H	OH	H
200 H	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	CH3
201 H	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	CH3

【0033】これらの他の色素の具体例としては、たとえば以下のものが挙げられる。

【0034】
【化12】



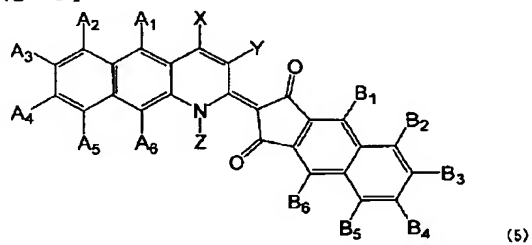
【0035】 Ar1, Ar2が両方ナフタレン環である化合物の例は以下の一般式(5)として表4に表す。表中NDMはN,N-ジメチルアミノ基を示し、NDEはN,N-ジエチルアミノ基、NDPIはN,N-ジフェニルアミノ基をそれぞれ示す。

【0037】

【表4】

【0036】

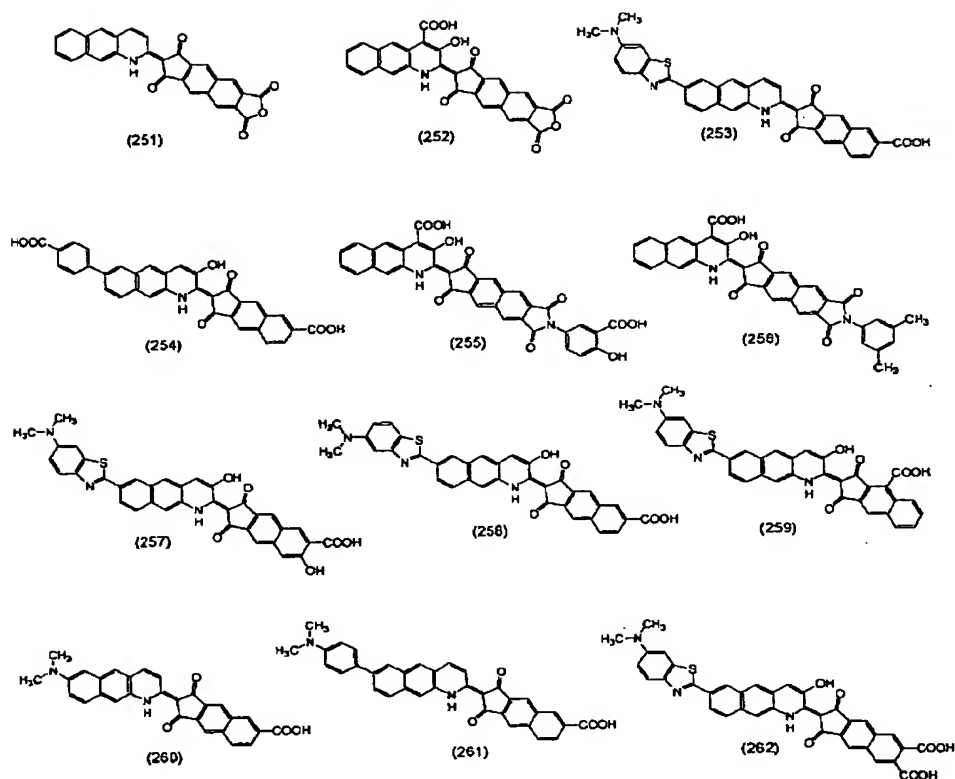
【化13】



化合物	A1	A2	A3	A4	A5	A6	B1	B2	B3	B4	B5	B6	X	Y	Z
213	H	H	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	H	H
214	H	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	H	H	H
215	H	H	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
216	H	H	H	H	H	H	H	COOH	COOH	H	H	H	H	OH	H
217	H	H	H	H	H	H	COOH	COOH	H	H	H	H	H	OH	H
218	CH3	H	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
219	CH3	CH3	CH3	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
220	CH3	CH3	CH3	CH3	CH3	CH3	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
221	OCH3	H	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
222	H	H	H	H	H	H	H	H	COOCH3	H	H	H	H	OH	H
223	H	H	H	H	H	H	H	H	CONH2	H	H	H	H	OH	H
224	H	H	Cl	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
225	H	H	H	Cl	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
226	Cl	Cl	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
227	H	H	H	H	H	H	H	H	SO3H	H	H	H	H	OH	H
228	H	H	H	H	H	H	H	H	PO4H	H	H	H	H	OH	H
229	H	H	H	H	H	H	H	CN	COOH	H	H	H	H	OH	H
230	H	H	NDM	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
231	H	H	NDM	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
232	H	H	NDE	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
233	H	H	NDP	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
234	H	H	NDM	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
235	H	H	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	CH3
236	H	H	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	CH3
237	H	H	H	H	H	H	H	H	COOH	COOH	H	H	H	OH	H
238	H	H	H	H	H	H	H	H	COOH	H	OH	H	H	OH	H
239	H	H	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	OH	H	OH	H
240	H	H	H	H	H	H	H	H	COOH	H	Br	H	H	OH	H
241	H	H	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	Br	H	OH	H
242	H	H	H	H	H	H	H	H	COOH	H	Cl	H	H	OH	H
243	H	H	H	H	H	H	H	H	COOH	H	H	Cl	H	OH	H
244	H	H	H	H	H	H	Br	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
245	H	H	H	H	H	H	H	Br	COOH	H	H	H	H	OH	H
246	H	H	H	H	H	Cl	H	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
247	H	H	H	H	H	H	Cl	H	COOH	H	H	H	H	OH	H
248	H	H	H	H	H	H	H	H	COOH	OH	H	H	H	OH	H
249	H	H	H	H	H	H	H	H	OH	OH	H	H	H	OH	H
250	H	H	NDM	H	H	H	H	H	OH	OH	H	H	H	OH	H

【0038】これらの他の色素の具体例としては、たとえば以下のものが挙げられる。

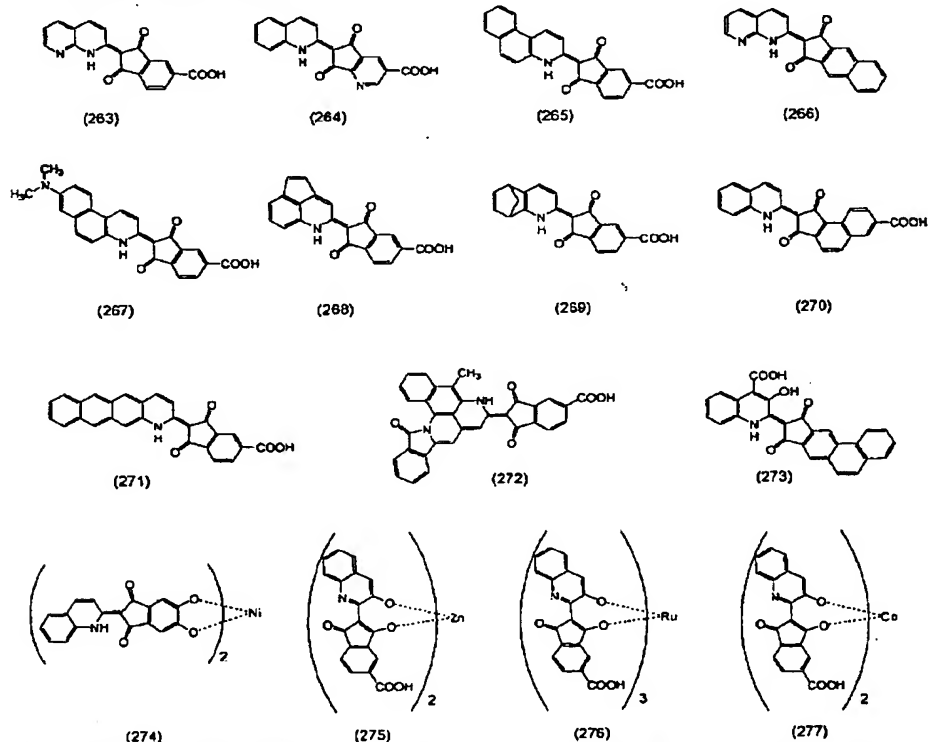
【0039】
【化14】



【0040】また、これら一般式(2)～(5)以外の色素の例として、以下のものが挙げられる。

【0041】

【化15】



【0042】本発明の色素増感光電変換素子は例えば酸化半導体微粒子を用いて基板上に酸化半導体の薄膜を製造し、次いでこの薄膜に色素を担持させたものであ

る。本発明で酸化半導体の薄膜を設ける基板としてはその表面が導電性であるものが好ましいが、そのような基板は市場にて容易に入手可能である。具体的には、例

えば、ガラスの表面又はポリエチレンテレフタレート若しくはポリエーテルスルホン等の透明性のある高分子材料の表面にインジウム、フッ素、アンチモンをドーブした酸化スズなどの導電性金属酸化物や銅、銀、金等の金属の薄膜を設けたものを用いることが出来る。その導電性としては通常 1000Ω 以下であれば良く、特に 100Ω 以下のものが好ましい。また、酸化物半導体の微粒子としては金属酸化物が好ましく、その具体例としてはチタン、スズ、亜鉛、タングステン、ジルコニウム、ガリウム、インジウム、イットリウム、ニオブ、タンタル、バナジウムなどの酸化物が挙げられる。これらのうちチタン、スズ、亜鉛、ニオブ、タングステン等の酸化物が好ましく、これらのうち酸化チタンが最も好ましい。これらの酸化物半導体は単一で使用することも出来るが、混合して使用することも出来る。また酸化物半導体の微粒子の粒径は平均粒径として、通常 $1\sim 500\text{nm}$ で、好ましくは $5\sim 100\text{nm}$ である。またこの酸化物半導体の微粒子は大きな粒径のものと小さな粒径のものを混合して使用することも可能である。酸化物半導体薄膜は酸化物半導体微粒子をスプレイ噴霧などで直接基板上に薄膜として形成する方法、基板を電極として電気的に半導体微粒子薄膜を析出させる方法、半導体微粒子のスラリーを基板上に塗布した後、乾燥、硬化もしくは焼成することによって製造することが出来る。酸化物半導体電極の性能上、スラリーを用いる方法等が好ましい。この方法の場合、スラリーは2次凝集している酸化物半導体微粒子を常法により分散媒中に平均1次粒子径が $1\sim 200\text{nm}$ になるように分散させることにより得られる。スラリーを分散させる分散媒としては半導体微粒子を分散させ得るものであれば何でも良く、水あるいはエタノール等のアルコール、アセトン、アセチルアセトン等のケトンもしくはヘキサン等の炭化水素等の有機溶媒が用いられ、これらは混合して用いても良く、また水を用いることはスラリーの粘度変化を少なくするという点で好ましい。スラリーを塗布した基板の焼成温度は通常 300°C 以上、好ましくは 400°C 以上で、かつ上限はおおむね基材の融点（軟化点）以下であり、通常上限は 900°C であり、好ましくは 600°C 以下である。また焼成時間には特に限定はないがおおむね4時間以内が好ましい。基板上の薄膜の厚みは通常 $1\sim 200\mu\text{m}$ で好ましくは $5\sim 50\mu\text{m}$ である。酸化物半導体薄膜に2次処理を施してもよい。すなわち例えば半導体と同一の金属のアルコキサイド、塩化物、硝化物、硫化物等の溶液に直接、基板ごと薄膜を浸漬させて乾燥もしくは再焼成することにより半導体薄膜の性能を向上させることもできる。金属アルコキサイドとしてはチタンエトキサイド、チタンイソプロポキサイド、チタン t -ブトキサイド、 n -ジブチル-ジアセチルスズ等が挙げられ、そのアルコール溶液が用いられる。塩化物としては例えば四塩化チタン、四塩化スズ、塩化亜鉛等が挙げられ、そ

の水溶液が用いられる。

【0043】次に酸化物半導体薄膜に色素を担持させる方法について説明する。前記の色素を担持させる方法としては、色素を溶解しうる溶媒にて色素を溶解して得た溶液、又は溶解性の低い色素にあつては色素を分散せしめて得た分散液に上記酸化物半導体薄膜の設けられた基板を浸漬する方法が挙げられる。溶液又は分散液中の濃度は色素によって適宜決める。その溶液中に基板上に作成した半導体薄膜を浸す。浸漬時間はおおむね常温から溶媒の沸点までであり、また浸漬時間は1時間から48時間程度である。色素を溶解させるのに使用しうる溶媒の具体例として、例えば、メタノール、エタノール、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。溶液の色素濃度は通常 $1\times 10^{-6}\text{M}\sim 1\text{M}$ が良く、好ましくは $1\times 10^{-5}\text{M}\sim 1\times 10^{-1}\text{M}$ である。この様にして色素で増感した酸化物半導体微粒子薄膜の光電変換素子が得られる。担持する色素は1種類でも良いし、数種類混合しても良い。混合する場合は本発明の色素同士でも良いし、他の色素や金属錯体色素を混合しても良い。特に吸収波長の異なる色素同士を混合することにより、幅広い吸収波長を用いることが出来、変換効率の高い太陽電池が得られる。混合する金属錯体の例としては特に制限は無いが J. Am. Chem. Soc., 115, 6382 (1993) や特開 2000-26487 に示されているルテニウム錯体やフタロシアニン、ポルフィリンなどが好ましく、混合利用する有機色素としては無金属のフタロシアニン、ポルフィリンやシアニン、メロシアニン、オキソノール、トリフェニルメタン系などのメチン系色素や、キサンテン系、アゾ系、アンスラキノ系等の色素が挙げられる。好ましくはルテニウム錯体やメロシアニン等のメチン系色素が挙げられる。混合する色素の比率は特に限定は無く、それぞれの色素より最適化されるが、一般的に等モル同士の混合から、1つの色素につき、10%モル程度以上使用するのが好ましい。混合色素を混合溶解もしくは分散した溶液を用いて、酸化物半導体微粒子薄膜に色素を吸着する場合、溶液中の色素合計の濃度は1種類のみ担持する場合と同様でよい。

【0044】酸化物半導体微粒子の薄膜に色素を担持する際、色素同士の会合を防ぐために包摂化合物の共存下、色素を担持することが効果的である。ここで包摂化合物としてはコール酸等のステロイド系化合物、クラウンエーテル、シクロデキストリン、カリックスアレン、ポリエチレンオキサイドなどが挙げられるが、好ましいものはコール酸、ポリエチレンオキサイド等である。また色素を担持させた後、4- t -ブチルピリジン等のアミン化合物で半導体電極表面を処理しても良い。処理の方法は例えばアミンのエタノール溶液に色素を担持した半導体微粒子薄膜の設けられた基板を浸す方法等が採られる。本発明の太陽電池は上記酸化物半導体薄膜に色素

を担持させた光電変換素子電極と対極とレドックス電解質または正孔輸送材料から構成される。レドックス電解質は酸化還元対を溶媒中に溶解させた溶液や、ポリマーマトリックスに含浸させたゲル電解質、また熔融塩のような固体電解質であっても良い。正孔輸送材料としてはアミン誘導体やポリアセチレン、ポリアニリン、ポリチオフェンなどの導電性高分子、ポリフェニレンなどのディスプレイ液晶相を用いる物などが挙げられる。用いる対極としては導電性を持っており、レドックス電解質の還元反応を触媒的に作用するものが好ましい。例えばガラス、もしくは高分子フィルムに白金、カーボン、ロジウム、ルテニウム等を蒸着したり、導電性微粒子を塗り付けたものが用いられる。本発明の太陽電池に用いるレドックス電解質としてはハロゲンイオンを対イオンとするハロゲン化合物及びハロゲン分子からなるハロゲン酸化還元系電解質、フェロシアン酸塩-フェリシアン酸塩やフェロセン-フェリシニウムイオンなどの金属錯体等の金属酸化還元系電解質、アルキルチオール-アルキルジスルフィド、ピオロゲン色素、ヒドロキノン-キノン等の有機酸化還元系電解質などをあげることができるが、ハロゲン酸化還元系電解質が好ましい。ハロゲン化合物-ハロゲン分子からなるハロゲン酸化還元系電解質におけるハロゲン分子としては、例えばヨウ素分子や臭素分子などがあげられ、ヨウ素分子が好ましい。また、ハロゲンイオンを対イオンとするハロゲン化合物としては、例えばLiI、NaI、KI、CsI、CaI₂等のハロゲン化金属塩あるいはテトラアルキルアンモニウムヨーダイド、イミダゾリウムヨーダイド、ピリジニウムヨーダイドなどのハロゲンの有機4級アンモニウム塩等があげられるが、ヨウ素イオンを対イオンとする塩類化合物が好ましい。ヨウ素イオンを対イオンとする塩類化合物としては、例えばヨウ化リチウム、ヨウ化ナリウム、ヨウ化トリメチルアンモニウム塩等があげられる。

【0045】また、レドックス電解質はそれを含む溶液の形で構成されている場合、その溶媒には電気化学的に不活性なものが用いられる。例えばアセトニトリル、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、3-メトキシプロピオニトリル、メトキシアセトニトリル、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、γ-ブチロラクトン、ジメトキシエタン、ジエチルカーボネート、ジエチルエーテル、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、1、2-ジメトキシエタン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキサイド、1、3-ジオキサラン、メチルフォルメート、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メトキシオキサジリジン-2-オン、スルフォラン、テトラヒドロフラン、水等が挙げられ、これらの中でも、特に、アセトニトリル、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、3-メトキシプロピオニトリル、メトキシアセトニトリル、エチレングリコー

ル、3-メトキシオキサジリジン-2-オン等が好ましい。これらは単独もしくは2種以上組み合わせて用いても良い。ゲル電解質の場合はマトリックスとして、ポリアクリレートやポリメタクリレート樹脂などを使用したものが挙げられる。レドックス電解質の濃度は通常0.01~99重量%で好ましくは0.1~90重量%程度である。

【0046】本発明の太陽電池は、基板上の酸化物半導体薄膜に色素を担持した光電変換素子の電極に、それを挟むように対極を配置する。その間にレドックス電解質を含んだ溶液を充填することにより得られる。

【0047】

【実施例】以下に実施例に基づき、本発明を更に具体的に説明するが、本発明がこれらの実施例に限定されるものではない。実施例中、部は特に指定しない限り重量部を、また%は重量%をそれぞれ表す。

【0048】合成例1

キナルジン1.4部とトリメリット酸無水物1.9部をトリクロロベンゼン20部に溶解させ、ここに塩化亜鉛0.1部を加える。190℃で24時間攪拌した後、メタノール40部を加え、析出した固体をろ過、メタノール洗浄、乾燥し、化合物1を2.8部を得た。また、各種スペクトル等により構造を確認した。 $\lambda_{\max}(\text{DMF}):459\text{nm}$

【0049】合成例2

スルフォラン30部にピロメリット酸無水物2.2部と3-ヒドロキシ-2-メチルキノリン1.7部を加え、180℃に加熱し、200℃で1時間加熱攪拌した後、メタノール40部を加え、析出した固体をろ過、メタノール洗浄、乾燥し、化合物37を3.4部得た。また、各種スペクトル等により構造を確認した。 $\lambda_{\max}(\text{DMF}):445\text{nm}$

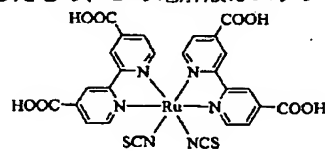
【0050】合成例3

3-ヒドロキシ-2-メチルキノリン1.7部とトリメリット酸無水物1.9部をトリクロロベンゼン20部に溶解させ、ここに塩化亜鉛0.1部を加える。190℃で24時間攪拌した後、メタノール40部を加え、析出した固体をろ過、メタノール洗浄、乾燥し、化合物40を2.8部を得た。また、各種スペクトル等により構造を確認した。 $\lambda_{\max}(\text{DMF}):416\text{nm}$

【0051】実施例

一般式(1)で表される色素を $3 \times 10^{-4}\text{M}$ になるようにEtOHに溶解した。この溶液中に多孔質基板(透明導電性ガラス電極上に多孔質酸化チタンを焼結した半導体薄膜電極)を室温で3時間から一晚浸漬し一般式(1)構造の色素を担持せしめ、溶剤で洗浄し、乾燥させ、色素増感した半導体薄膜の光電変換素子を得た。また実施例4,6,9および比較例2においては半導体薄膜電極の酸化チタン薄膜部分に0.2M四塩化チタン水溶液を滴下し、室温にて24時間静置後、水洗して、再度450度にて30分焼成して得た、四塩化チタン処理半導体薄膜電極を用いて一般式(1)構造の色素を同様に担持した。さら

に実施例3については色素の担持時に包摂化合物として
 コール酸を $3 \times 10^{-2} \text{M}$ となるように加えて先の色素溶
 液を調製し、半導体薄膜に担持して、コール酸処理色素
 増感半導体薄膜を得た。これと挟むように表面を白金で
 スパッタされた導電性ガラスを固定してその空隙に電解
 質を含む溶液を注入した。電解質を含む溶液はA、B、
 2種類用意した。Aの電解液は3-メトキシプロピオニ
 トリルにヨウ素/ヨウ化リチウム/1、2-ジメチルー
 3-n-プロピルイミダゾリウムアイオダイド/t-ブ
 チルピリジンそれぞれ0.1M/0.1M/0.6M
 /1Mになるように溶解したもの、Bの電解液はエチレ



(278)

【0053】

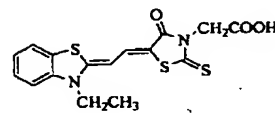
実施例	有機 色素	短絡電流 (mA/cm ²)	開放電圧 (V)	変換効率 (%)
1	1	2.4	0.46	0.8
2	1	3.5	0.44	0.9
3	1	2.1	0.43	0.7
4	1	3.5	0.45	0.9
5	37	0.7	0.41	0.2
6	37	0.8	0.42	0.2
7	40	0.9	0.45	0.2
8	1+278	11.0	0.62	4.8
9	1+279	6.2	0.58	2.6

比較例	有機 色素	短絡電流 (mA/cm ²)	開放電圧 (V)	変換効率 (%)
1	278	11.0	0.71	4.5
2	279	6.3	0.56	2.4

ンカーボネートとアセトニトリルの6対4の溶液にヨウ
 素/テトラ-n-プロピルアンモニウムアイオダイド
 を0.02M/0.5Mになるように溶解して調製し
 た。測定する電池の大きさは実行効部分を0.25cm²
 とした。光源は500Wキセノンランプを用いて、A
 M1.5フィルターを通して100mW/cm²とし
 た。短絡電流、解放電圧、変換効率はポテンシオ・ガル
 バノスタットを用いて測定した。

【0052】

【化16】



(279)

【表5】

薄膜の TiCl4 処理	コール酸 処理	電解液
未処理	未処理	A
未処理	未処理	B
未処理	処理	B
処理	未処理	B
未処理	未処理	B
処理	未処理	B
未処理	未処理	B
未処理	未処理	A
未処理	未処理	B

【0054】

【発明の効果】本発明の色素増感光電変換素子におい

て、一般式(1)の色素を用いることにより変換効率の高
 い太陽電池を提供することが出来た。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5F051 AA07 AA14 CB11 FA03 FA06
 GA03

SH032 AA06 AS06 AS16 EE02 EE16